Med Berdey

Reactions d'oxydoreduction

I Definitions :

Une réaction d'oxydoreduction est une réaction mettant en jeu un échange électronique

- Une oxydation est une ~~pot~~ perte d'e^-(s).

  Ex: $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

- Une réduction est un gain d'e^-(s)

  Ex: $Ag^+ + 1e^- \longrightarrow Ag$.

* Un oxydant noté ox est un réactif (atome, molecule, ion) capable de subir une reduction. Donc susceptible de recevoir un ou plusieurs e^-s.

* Un reducteur noté red est un reactif (atome, molec, ion) capable de subir une oxydation. Donc susceptible de céder un ou plusieurs e^-(s).

Dans une réaction d'oxydo-réduction, l'agent réducteur (donneur d'e^-s) cède des e^-s à l'agent oxydant (accepteur d'e^-s).

L'agent réducteur perd d'e^-s et se voit oxydé, tandis que l'agent oxydant gagne des e^-s et est réduit:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

On dit que: Cu^{2+} est reduit $\quad Cu^{2+}_{ox_1}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu_{red_1}$ (reduction)

Zn est oxydé $\quad Zn_{red_2}(s) \longrightarrow Zn^{2+}_{ox_2}(aq) + 2e^-$ (oxydation)

A Chaque oxydant correspond à un réducteur et inversement. L'association d'un oxydant et un réducteur forme un couple d'oxydo-réduction ~~ou couple redox~~ noté ox/red

Ex. Fe^{2+}/Fe . Zn^{2+}/Zn

ETUDUP .com

Nombre d'oxydation ou degré d'oxydation:

Le N.O est un nombre entier positif ou négatif, il indique la perte ou le gain d'ēs de l'élément par rapport à l'atome neutre.

① Determination de N.O:

- Ions simples: le N.O est égal à la valeur algébrique de leur charge:

Ex: Na^+ n.o = +1 Fe^{2+} n.o = +2 Cl^- n.o = −1
Al^{3+} n.o = +3 O^{2-} n.o = −2

- Corps simples: le N.O = 0

Ex: O_2, H_2 n.o(H) = n.o (O) = 0

- Composés neutres: $\sum N.O = 0$

Ex: Calculer le N.O de (S) et de (N) dans les composés suivants sachant que N.O(H) = +1 et N.O(O) = −2
SO_2, HNO_3, H_2SO_4

- Ions chargé: $\sum N.O$ = charge (q) porté par l'ion.

Ex: . MnO_4^- N.O (Mn) = ?
$x + 4(-2) = -1 \Rightarrow x = 8 - 1 = -7$

. $Cr_2O_7^{2-}$
$2x + 7(-2) = -2 \Rightarrow x = \frac{14-2}{2} = +6.$

- Molecules ou ions complexes.

Pour determiner le N.O, il existe une méthode plus générale qui se base sur des formules de Lewis où les ēs sont representés par des point

Régle: 1- Ecrire la formule de Lewis.
2- Attribuer les ēs de chaque liaison à l'atome le plus électronégatif. Si les deux atomes ont la même électronégativité, on partira de manière [illegible] les ēs liant entre

NH_3 monoaque
NH_3^+ monoa

HNO [illegible]

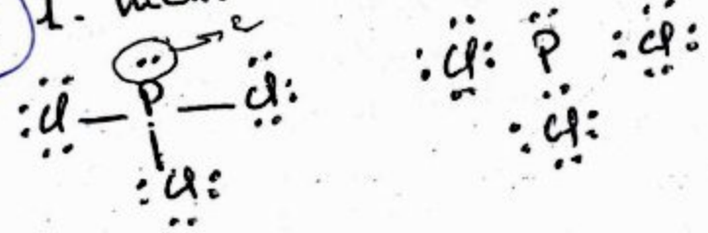
ETUSUP .com

3- Additionner le nombre total des e⁻ de valence attribués à chaque atome dans l'étape 2-

4- Attribuer un N.O à chaque élément présenté dans l'espèce considérée d'après la formule

$$N.O = \begin{pmatrix} \text{numéro du groupe auquel} \\ \text{l'élément appartient dans} \\ \text{le tableau périodique} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{nbre total des e⁻ de} \\ \text{valence qui sont attribués} \\ \text{à l'élément} \end{pmatrix}$$

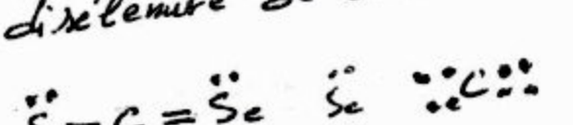
Ex: 1. trichlorure de phosphore PCl_3



n.o (P) = 5 − 2 = +3. (la valence)

n.o (Cl) = 7 − 8 = −1

2. disélénure de carbone CSe_2



n.o (C) = 4 − 8 = −4

n.o (Se) = 6 − 4 = +2

3. HCN Cyanure d'hydrogène :

Remarque:

- Toute augmentation de N.O est une oxydation $Na \longrightarrow Na^+ + 1e^-$
- Toute diminution de N.O est une réduction $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$.

oxydation → N.O ← réduction

Reaction d'oxydo-réduction: Si on reprend la réaction:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s).$$

Cette équation peut-être séparée en deux demi-réaction

(1) $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (oxydation)

(2) $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ (réduction)

(1) . (2) = équation de départ.

ETUDUP .com

La demi réaction d'oxydation (les e^- apparaissent dans le membre fournit les e^- dont a besoin la demi-réaction de réd (les e^- sont placés dans le membre gauche).

Ex: $Tl^+(aq) + 2Ce^{4+}(aq) \longrightarrow 2Ce^{3+}(aq) + Tl^{3+}(aq)$

$Tl^{+}_{aq} \longrightarrow Tl^{3+} + 2e^-$ oxydation n.o passe de +1 à

$Ce^{4+} + 1e^- \longrightarrow Ce^{3+}$ réduction n.o " de +4 à

Remarque: Tl^+ est un réducteur qui fait intervenir deux que Ce^{4+} est un oxydant qui n'en fait intervenir qu'un seul. C.a.d moles de Ce^{4+} sont nécessaires pour oxyder 1 mole de $Tl^+(aq)$. l'eq correctement équilibré s'obtient en multipliant l'équation à la demi réaction de cerium par 2 puis en additionnant obtenu à l'équation de la demi-réaction du thalium.

$Tl^+_{(aq)} + 2Ce^{4+}_{(aq)} \longrightarrow Tl^{3+}_{(aq)} + 2Ce$

Comment équilibrer une Reaction d'oxydo-reduction:

Ex: $Fe(s) + Cl_2 \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^-$ (non equilibré)

$\Rightarrow 2Fe(s) + 3Cl_2 \longrightarrow 2Fe^{3+}_{(aq)} + 6Cl^-_{(aq)}$

Il existe une methode générale pour equilibrer n'importe quel redox.

Soit $Fe^{2+}_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + 6Cl^-_{(aq)}$

1- Identifier l'espèce qui s'oxyde et celle qui se réduit, puis s en deux demi-réaction:

n.o (Fe) $+2 \longrightarrow +3$ $\Rightarrow$ oxydation $\quad Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

n.o (Cr) $+6 \longrightarrow +3$ $\Rightarrow$ réduction $\quad Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

y'e

2- Equilibrer l'eq de chacune des demi-réaction en ce qui concerne tous les éléments autre que l'O et l'H.

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

3- Equilibrer chaque demi-réaction en ce qui concerne l'O. Pour ce faire, ajouter le nombre approprié de H_2O [illegible] déficitaire en atome d'O

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

4- Equilibrer chaque demi-réaction en ce qui concerne l'H en ajoutant le nombre approprié de H^+ du côté qui est déficitaire en atomes d'H.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

5- Equilibrer chaque demi-réaction vis-à-vis des charges en ajoutant le nombre approprié d'e^- du côté où apparaissent les charges (+) en excès.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

6- Rendre égal le nombre d'e^- qui sont fournis par la demi-réaction d'oxydation à celui des e^- qui sont consommés par la demi-réaction de réduction (conservation des e^-).

$$6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 6e^-$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

7. Pour obtenir l'équation équilibrée globale, on additionne les deux demi-réactions équilibrées en veillant à simplifier ou à combiner les termes semblables.

$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Remarque : Lorsqu'il s'agit d'un milieu basique, il faut apporter des corrections aux étapes 3 et 4.

3'- Equilibrer chaque demi-réaction en ce qui concerne l'H et l'O. Pour ce faire on commence par ajouter, du côté où l'on a l'oxygène en excès, un nombre de H_2O égal au nombre d'O en excès.

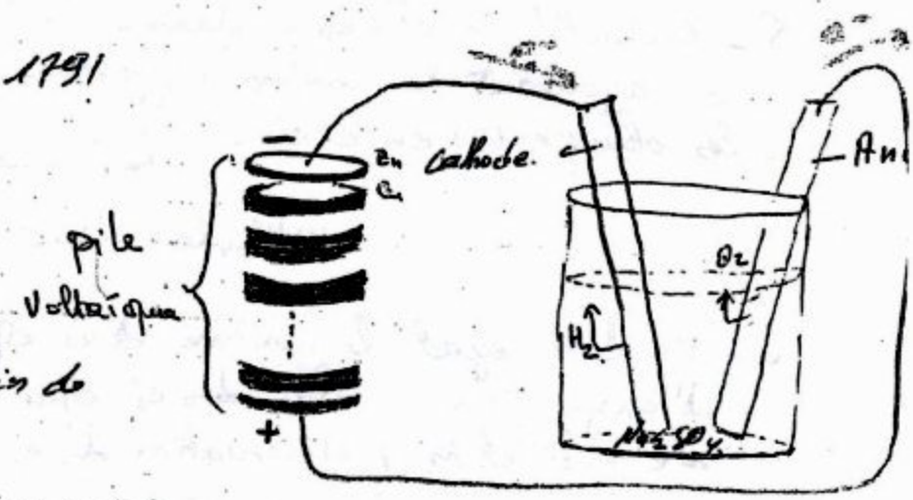
4- Equilibrer chaque demi-réaction en ce qui concerne l'H et l'O en ajoutant un nombre d'ions OH^- double par rapport au nombre de H_2O qui ont été ajoutés lors de l'étape 3, mais du côté opposé à celui où H_2O ont été placées.

ETUDUP .com

Si Rx spontanée ⟹ production de courant éque
Si non l'imposition de I ⟹ provoque Rx. } Electrochimie

I très utile → montre, Appareil cardiaque (pacemakers)
→ cerveau, Nos Sens, Influx.
→ mesure de pH, titrage potentiométrique.

Electrochimie débuta en 1791
avec Luigi ~~Galvani~~
~~Volta~~



Que se passe-t-il au sein de ce dispositif ?

* Il faut savoir (ou mesurer) la force avec laquelle le courant électrique circule dans le fil conducteur :

C'est le voltage $V = J.C^{-1}$

énergie (e⁻) U par unité de charge $\boxed{V = \frac{U}{Z}}$

E mécanique

$F = \frac{\text{énergie mécanique}}{\text{unité de distance}}$

on parle de Force électromotrice ~~Fem~~

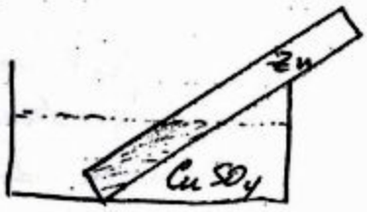
S.I : $[I] = A$

Le courant éque (A) est le flux d'un coulomb (C) de charge pas sec

$I = \frac{Q}{t} = \frac{\text{charge}}{\text{temps}}$ ⟹ $Q = I.t$, (A.S)

Piles Electrochimiques

Soit une Rx de transfert d'e⁻ : Rx d'oxydo-red
les e⁻s sont transférés d'une substance à l'autre.

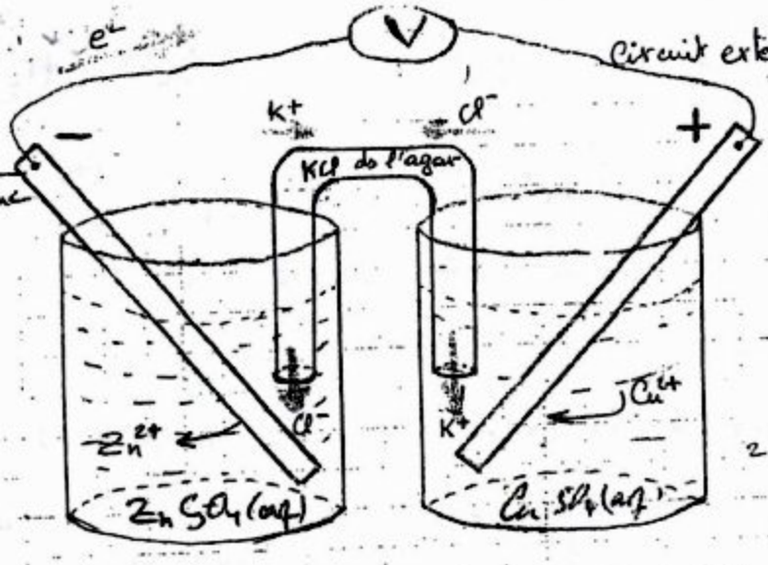


La Rx est : $Zn(s) + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}_{(aq)}$

Donc Il est possible de produire un courant éque !!

En séparant les 2 demi Rx de manière à ce que les e⁻s soient transférés de l'agent réducteur à la substance à réduire via un circuit extérieur

Une pile électrochimique peut-être schématisée comme suite



* 2 métaux ≠ (Ex Zn et Cu) immergé dans une solution qui contient l'ion correspondant (Zn²⁺ et Cu²⁺).

2* Un circuit extérieur (fil conducteur qui connecte les 2 électrodes.

Une <u>électrode</u> est un solide quelconque sur lequel une Rx d'oxydo-réduction a lieu : {Si oxydation → <u>anode</u> − ; Si réduction → <u>cathode</u> +}

* Pont salin (KCl dans l'agar) empêche les deux solutions (ZnSO4 aq et CuSO4(aq)) de se mélanger tout en permettant le passage du courant véhiculé par les ions.

o* La tension peut-être mesurée à l'aide d'un voltmètre aux bornes des électrodes.

3* Lorsque le courant passe dans une pile, les <u>cations</u> se dirigent vers la <u>cathode</u> tandis que les <u>anions</u> se dirigent vers l'<u>anode</u>

dans de la décharge la Rx suivante se produit

$$Zn(s) + Cu^{2+} \xrightarrow{\text{décharge}} Zn^{2+}_{(aq)} + Cu(s)$$

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (Anode) − $\quad Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ (cathode) +

de fait que Zn(s) soit plus réducteur (donneur d'é) que Cu(s)

⇒ oblige les é à circuler des Zn → Cu via le circuit extérieur.

↝ Une pile électrochimique est représentée par un schéma des éléments qui la constituent :

Anode (−) $Zn(s) \mid ZnSO_4(aq) \,\|\, CuSO_4(aq) \mid Cu(s)$ (+) cathode.

Compartiment ① oxydation — Compartiment ② Réduction

On parle de polarité : Electrode (−) ou (+)

ETUDUP .com

Con... vous la Rx Redox :

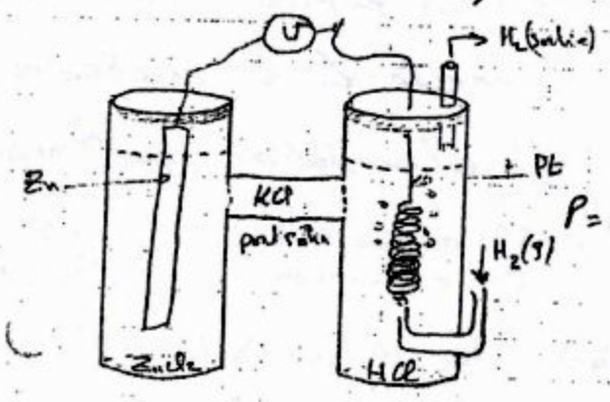
$$Zn(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2$$

On peut construire une pile : $\ominus$ $Zn(s) \mid Zn^{2+}aq \parallel H^+aq \mid H_2(g) \mid Pt(s)$ $\oplus$

c.a.d. à l'anode : oxydation de Zn $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

à la cathode : réduction de H^+ $2H^+ + 2e^- \longrightarrow \overset{\uparrow}{H_2}$

Pour la 2e demi-Rx, une électrode solide inerte est necessaire (généralem...



E. inerte = son rôle est de presenter un surface metallique sur laquel la réduction se produit.

pile a gaz.

force électromotrice

Loi de Nernst :

la tension ou f.e.m de la pile ne depend pas de volume, ni de la taille ni la surface des électrodes mais f(...

Soit : $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$

$E \nearrow$ si $[Cu^{2+}] \nearrow$ ou $[Zn^{2+}] \searrow$

$\Delta G = Q \cdot V$ variation de l'energie libre = charge transferee × a.d.p.

$1J = 1C \cdot 1V = 1CV$

$\Delta G_{réaction} = -nFE_{réaction}$ F = Faraday $1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 9,65 \cdot 10^4$ C/mol.

$\Delta G_{réaction} = RT \ln \frac{Q}{K}$ n = nbre d'e⁻ transferee de Red ver Ox

$\Rightarrow -nFE_{réact} = RT \ln \frac{Q}{K} \Rightarrow E_{reaction\ matériel} = -\left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{Q}{K}$

à 25°C $2,3 \frac{RT}{F} = 0,0592\,V$ $= -2,3 \left(\frac{RT}{nF}\right) \log \frac{Q}{K}$

$\Rightarrow E_{react} = -\left(\frac{0,0592}{n}\right) \log \frac{Q}{K}$

On prévoire le sens de la Rx selon la valeur de $\frac{Q}{K}$

ETUSUP .com

Si $\frac{Q}{K} < 1$	$E_{réact} > 0$	$\Delta G < 0$	la Rx est spontanée dans le sens →
Si $\frac{Q}{K} = 1$	$E_r = 0$	$\Delta G = 0$	la pile est à l'équilibre
Si $Q/K > 1$	$E_r < 0$	$\Delta G > 0$	Rx dans le sens ←

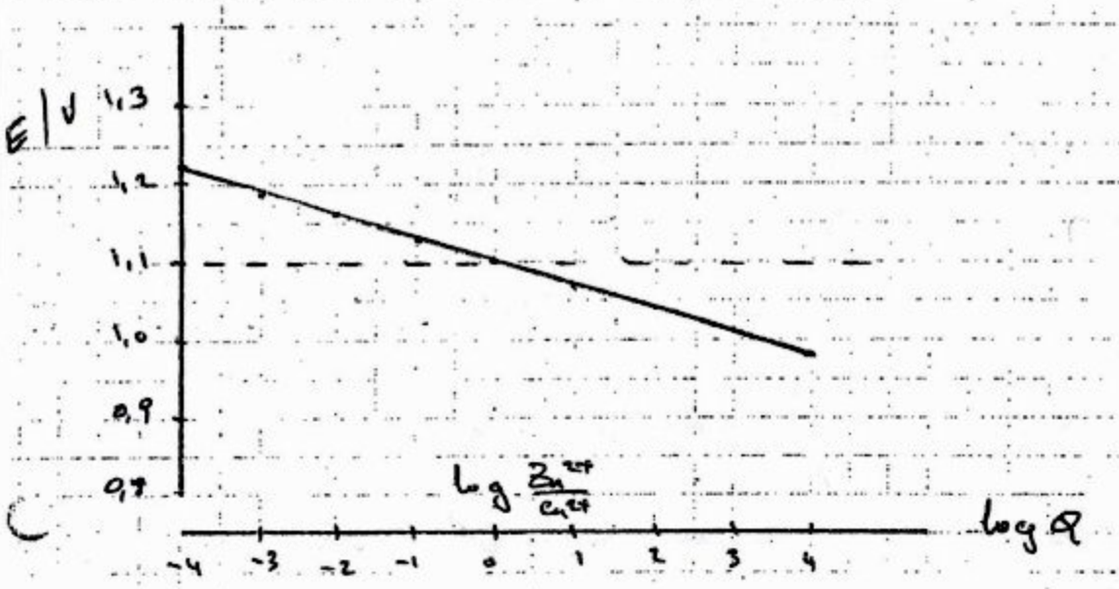
$$E_r = \frac{0,06}{n} \log K - \frac{0,06}{n} \log Q$$

Dans les conditions standard c.a.d. $[\,] = 1$, $P = 1$ atm.,

$\Rightarrow Q = 1 \Rightarrow E_r (\log Q = 0) = E_r^\circ = \frac{0,06}{n} \log K$. Potentiel standard de la pile

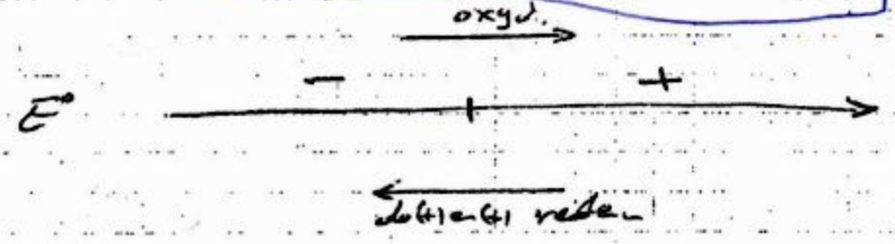
$$\Rightarrow \boxed{\log K = \frac{n E^\circ}{0,06}}$$ Si on connaît $K \rightarrow E^\circ$; $E^\circ \rightarrow K$

$$\underline{E_r = E_r^\circ - \frac{0,06}{n} \log Q}$$ relation de Nernst



Pour une demi réaction l'éq de Nernst s'écrit

$$\boxed{E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]}{[réd.]}}$$ à 25°C



f.e.m d'une pile : la f.e.m. d'une pile est la différence entre les deux électrodes de la pile lorsque celle-ci débite (mesurable exp).

ETUDUP .com

$\Rightarrow$ la Rx $\gamma_1 Ox_1 + \gamma_2 red_2 \rightleftharpoons \gamma_1 red_1 + \gamma_2 Ox_2$

ox_1/red_1 $\quad \gamma_1 Ox_1 + ne^- \rightleftharpoons \gamma_1' red_1$ (1) $\oplus$

ox_2/red_2 $\quad \gamma_2 red_2 \rightleftharpoons \gamma_2' Ox_2 + ne^-$ (2) $\ominus$

(1) $E_1 = E_1^\circ(ox_1/red_1) + \frac{2{,}3\,RT}{nF} \log \frac{[ox_1]^{\gamma_1}}{[red_1]^{\gamma_1'}} = E_C = E^\oplus$

(2) $E_2 = E_2^\circ(ox_2/red_2) + \frac{2{,}3\,RT}{nF} \log \frac{[ox_2]^{\gamma_2}}{[red_2]^{\gamma_2'}} = E_A = E^\ominus$

$$\Delta E = \Pi = E_C - E_A = E^+ - E^-$$

$$\Delta E = E_1^\circ(ox_1/red_1) - E_2^\circ(ox_2/red_2) + \frac{2{,}3\,RT}{nF} \log \frac{[ox_1]^{\gamma_1}[red_2]^{\gamma_2'}}{[red_1]^{\gamma_1'}[ox_2]^{\gamma_2}}$$

Pour que la pile débite il faut que $\Delta E > 0$

Piles et batteries d'accumulateurs

$\ominus Pb(s) \,|\, PbSO_4(s) \,|\, H_2SO_4\,aq \,|\, PbO_2(s), PbSO_4(s) \,|\, Pb(s)\ \oplus$

$Pb(s) + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$ (oxydo)

$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$ (red)

$Pb(s) + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{rechange}}{\overset{\text{Déchange}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$

Cette batterie débite 650 A pendant un bref délai.

$\Pi \downarrow$ avec la déchange car $[H_2SO_4] \downarrow$ et $H_2O \uparrow$

$$E = E_r^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

lors de la déchange rapide H_2 se forme à l'électrode $Pb/PbSO_4$

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

et O_2 $\quad H_2O(l) \longrightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$

$\Rightarrow$ risque d'explosion $\quad 2H_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Étincelle}} 2H_2O$

Apparition des dentrites dépôt de Pb lors des rechange rapide.

ETUSUP .com

et encore plus..